

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-212804
(43)Date of publication of application : 24.08.1993

(51)Int.CI. B29C 67/00
B29C 35/08
// B29K105:24

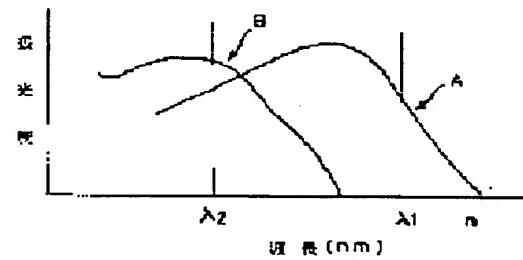
(21)Application number : 04-019033 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
(22)Date of filing : 04.02.1992 (72)Inventor : KOKUBO TERUKAZU

(54) MANUFACTURE OF THREE-DIMENSIONAL MODEL

(57)Abstract:

PURPOSE: To ensure that an internal structure can be clearly distinguished from the exterior by adding a coloring agent to one of more than two types of photocurable blended resin containing photopolymerization initiators with different absorption wavelengths, and selectively emitting light of a common absorption wavelength to the photopolymerization initiator and the coloring agent added to the photocurable resin for curing and coloring processes.

CONSTITUTION: If a blended resin is to be selectively cured and colored such a blended resin is used that its ingredients are two different types of resin, that is, a photocationic polymerization resin A' and a photoradical polymerization resin B' which contain photopolymerization initiators A, B having different spectroscopic sensitivities respectively. The part irradiated with light of a wavelength λ_1 of each resin A', B' containing the photopolymerization initiators A, B has only the resin A' cured due to a cationic polymerization reaction. On the other hand, the part irradiated with light of wavelength λ_2 has both resins A', B' cured due to a radical and cationic polymerization reaction. In this case, a photoradical polymerization resin containing a coloring agent which becomes colored by emission of light having a specific wavelength is used as the resin B'. Thus only the irradiated part of the resin B' becomes colored by appropriately selective emission of the wavelength λ_2 .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.01.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3200912
[Date of registration] 22.06.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-212804

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl.⁵

B 29 C 67/00

35/08

// B 29 K 105:24

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

8115-4F

9156-4F

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平4-19033

(22)出願日

平成4年(1992)2月4日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 小久保 輝一

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 有賀 三幸 (外2名)

(54)【発明の名称】 立体モデルの製造方法

(57)【要約】

【構成】 光硬化性樹脂が含有する光重合開始剤と着色剤とに共通する吸収波長の光を選択的に照射し硬化および着色する立体モデルの製造方法。

【効果】 立体モデルの硬化時にその一部または全部を任意に着色可能であり、内部構造を明瞭に識別できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸収波長の異なる光重合開始剤をそれぞれ含有する二種以上の光硬化性混合樹脂の少なくとも一種に着色剤を含有せしめ、該光硬化性樹脂が含有する光重合開始剤と着色剤とに共通する吸収波長の光を該樹脂に選択的に照射し、硬化および着色することを特徴とする立体モデルの製造方法。

【請求項2】 吸収波長の異なる光重合開始剤をそれぞれ含有する二種以上の光硬化性混合樹脂として少なくとも一種が硬化の際着色または変色する樹脂を用い、該樹脂が含有する光重合開始剤の吸収波長の光を該樹脂に選択的に照射して、硬化および着色または変色させることを特徴とする立体モデルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は立体モデルの製造方法に関し、さらに詳しくは内部構造を明瞭にみてとることができる立体モデルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、立体モデルの製造には、紫外レーザ発振器、該レーザから出力されるレーザ光を光硬化性樹脂に導く光学系、および三次元CAD (Computer Aided Design) データによる二次元像を該光硬化性樹脂上にレーザ露光し、硬化部を移動させるコンピューター制御部からなる三次元立体モデルの製造装置が使用されてきている。

【0003】 上記装置により製造される立体モデルは半透明性を有するため、他の粘土や木からなる立体モデルに比べ、外見のみならず内部構造も可視化されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記従来の立体モデルは、半透明ではあるが単色のものであるため、とくに立体モデルの内部構造が複雑である場合、または内部の様子を正確に把握する必要のある場合、その形状等を外部から識別できないという欠点があり、このような問題についての速やかな解決が望まれていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、かかる実情に鑑み鋭意検討した結果、光照射波長により選択的に硬化および着色しうる機能を樹脂に付与することにより内部構造を識別可能な立体モデルが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明は、吸収波長の異なる光重合開始剤をそれぞれ含有する二種以上の光硬化性混合樹脂の少なくとも一種に着色剤を含有せしめ、該光硬化性樹脂が含有する光重合開始剤と着色剤とに共通する吸収波長の光を該樹脂に選択的に照射し、硬化および着色することを特徴とする立体モデルの製造方法を提供するものである。

【0007】 本発明は、さらに、吸収波長の異なる光重

合開始剤をそれぞれ含有する二種以上の光硬化性混合樹脂として少なくとも一種が硬化の際着色または変色する樹脂を用い、該樹脂が含有する光重合開始剤の吸収波長の光を該樹脂に選択的に照射して、硬化および着色または変色させることを特徴とする立体モデルの製造方法を提供するものである。

【0008】 本発明に使用される混合樹脂のうち少なくとも一種は、光照射により硬化する性質を有し、かつ、光照射部がその波長により選択的に照射前の樹脂色から別の色へと着色または変色する機能を有するものである。

【0009】 本発明に使用する樹脂の光硬化の際、同時に該樹脂を着色または変色可能とするには、光硬化性樹脂に下記(イ)および(ロ)に示す着色剤を添加したり、または下記(ハ)に示すように樹脂自体に着色または変色機能を付与すればよい。

【0010】 ここで、着色剤とは、特定波長の光照射により着色するか、または発泡し樹脂を白濁させるような機能を有するものである。例えば

(イ) 光脱窒素(窒素発泡性)化合物、例えばナフトキノンジアジド、アセチルアセトンジアジド、アセチル酢酸スルホン酸ジアジド

(ロ) ホトクロミズム化合物、例えばスピロラン系ジヒドロインドリジン等が挙げられる。

【0011】 また、樹脂自体に着色または変色機能を付与したものとしては、例えば

(ハ) 光硬化の際白濁する樹脂、例えばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ビニルピロリドン等にジシクロペンテニルエチルアクリレートおよび光重合開始剤を添加したものが挙げられる。

【0012】 本発明の混合樹脂を選択的に硬化し、着色させる方法としては、分光感度が異なる光重合開始剤および重合形式が異なる樹脂、例えば図1に示すような分光感度を有する光重合開始剤(A, B)をそれぞれ含有する光カチオン重合系樹脂A' と光ラジカル重合系樹脂B'との二種よりなる混合樹脂を用いればよい。即ち、上記それぞれの樹脂に含有させた光重合開始剤AおよびBにより、波長 λ_1 の光が照射された部分ではカチオン重合のみが起こって樹脂A'のみが硬化し、波長 λ_2 の光が照射された部分ではラジカル重合とカチオン重合の双方が起り樹脂A'、B'をともに硬化する。

【0013】 このとき、前記(イ)、(ロ)および(ハ)のいずれかの手段により着色機能を付与した光ラジカル重合系樹脂を樹脂B'として使用し、波長 λ_2 を着色反応を生起しうる範囲で適切に選択して光照射すれば、樹脂B'の照射部のみを着色することができる。また、前記(イ)または(ロ)の着色剤を光ラジカル重合系樹脂または光カチオン重合系樹脂に添加し、かつそれぞれの樹脂に添加した重合開始剤の分光感度と着色剤の

分光感度との間に差を設ければ、樹脂への選択的な着色が可能となる。

【0014】例えば、図2に光重合開始剤AまたはBと着色剤Cとの波長に対する吸光度の関係を示すように、それぞれの分光感度に差があれば、光重合開始剤のみの分光感度領域 λ_1 の光照射が施された部分では硬化のみが起こり着色または変色は生じないが、光重合開始剤および着色剤双方の分光感度が重なった領域 λ_2 の光照射が施された部分は硬化されるとともに着色または変色される。

【0015】このように、分光感度の異なる光重合開始剤および着色剤または着色もしくは変色機能を有する樹脂を選択し組合せ、光照射波長を適切に選択することにより樹脂を複数色に色分けすることが可能となる。なお、得られた立体造形物には、必要に応じて、光または熱によりポストキュアを実施してもよい。

【0016】本発明に使用される光カチオン重合系樹脂としては、例えばノボラック型エポキシ化合物や脂環式エポキシ化合物等が使用できる。ノボラック型エポキシ化合物の市販品としては、例えば日本化薬(株)製E.O.CN-102S、103、104S、1020、1027、油化シェルエポキシ(株)製エピコート180S75等が挙げられる。脂環式エポキシ化合物の市販品としては、例えばチバガイギー社製CY-175、177、179、U.C.C.社製ERL-4234、4299、4221、4206等が挙げられる。

【0017】本発明に使用される光ラジカル重合系樹脂としては、例えばアクリレートまたはメタクリレート化合物やスピロアセタールとアクリル基またはメタクリル基を有するスピラル化合物等が使用できる。アクリレートまたはメタクリレート化合物の市販品としては、例えば東亜合成化学社製アロニックスM5700、M6100、M8030、M152、M205、M215、M315、M325、M400、M405、M7200、新中村化学工業社製NKエステルABPE-4、U-4H A、CB-1、CBX-1、日本化薬社製カヤードR604、DPCA-30、DPCA-60、カヤマーPM-1、PM-2、サンノブコ社製フォトマー4061、5007、昭和高分子社製リポキシVR60、VR90、SP1509、大阪有機社製ビスコート540等が挙げられる。スピロアセタールとアクリル基またはメタクリル基を有するスピラル化合物の市販品としては、例えば昭和高分子社製スピラックE-4000X、U300等が挙げられる。

【0018】本発明に使用される光ラジカル重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン化合物等が使用できる。該化合物の市販品として、例えばチバガイギー社製イルガキュア-184、651、907、メルク社製ダロキュア-1173、1116、2959等が挙げられる。本発明に使用される光カチオン重合開始剤として

は、例えばメタロセン化合物やスルホニウム塩等が使用できる。メタロセン化合物の市販品としては、例えばチバガイギー社製イルガキュア-261等が挙げられる。スルホニウム塩の市販品としては、例えば旭電化社製のオプトマーSP-100、SP-170等が挙げられる。

【0019】また、樹脂を露光するための光源は、樹脂を硬化および着色または変色し得る波長を選択できるものであればよく、例えばレーザ光、高圧水銀ランプの平行光等が挙げられる。但し、立体モデル製造装置の光源は、少なくとも選択波長に対応する光の波長を制御部から任意に選択できることが必要で、例えば、色素レーザや複数レーザ発振装置による波長の選択、高圧水銀ランプ光のフィルター切り替え等による波長の選択等が可能であることが必要となる。また、高圧水銀ランプの平行光を光源として使用する場合には、光硬化性樹脂を2次元パターニング露光するためのマスクやシャッター等を使用する必要がある。

【0020】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0021】実施例1

光ラジカル重合系樹脂と光カチオン重合系樹脂を重量比1:1に混合した光硬化性樹脂を使用した。光ラジカル重合系樹脂の組成はエポキシアクリレート(大阪有機社製ビスコート540)40重量部、ウレタンアクリレート30重量部、ビニルピロリドン10重量部、ジシクロペンテニルエチルアクリレート10重量部、光重合開始剤(チバガイギー社製イルガキュア-369)10重量部であった。但し、ウレタンアクリレートは下記の構造を有する。

HEA-TDI-PPG-TDI-HEA

注) HEA; ヒドロキシエチルアクリレート

TDI; 2,4-トリレンジイソシアネート

PPG; ポリプロピレングリコール 分子量4000

なお、光ラジカル重合系樹脂は、硬化して白濁する機能を有する。また、光カチオン重合系樹脂の組成は脂環式エポキシ樹脂(チバガイギー社製アラルダイトCY179)70重量部と光重合開始剤(チバガイギー社製イルガキュア-261)10重量部である。光カチオン重合開始剤およびラジカル重合開始剤の分光感度はそれぞれ図3および図4に示す特性を有する。モデリングを行った装置の概略を図5に示す。モデリングは、従来の3次元立体モデル製造装置に光源として2波長(368nm、514nm)のArレーザを選択できる装置を使用し、CADで設計した図6に示す立体モデル61の製作を行った。図6中のブロック部62はカチオン重合開始剤と光ラジカル重合開始剤との分光感度が重なる領域のArレーザ(368nm)で露光し、その他の部分はカチオン重合開始剤のみの分光感度領域のArレーザ

(514 nm) で露光した。その結果、図7に示すように A r レーザ (368 nm) で露光硬化した部分 72 は白色に着色し、他の部分 71 は半透明の立体モデルが得られた。

【0022】実施例2

光硬化性樹脂として脂環式エポキシ樹脂（チバガイギー社製アラルダイト CY 179）70重量部、光重合開始剤（チバガイギー社製イルガキュア-261）10重量部、着色剤（窒素発泡剤）としてo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ナトリウム10重量部およびジエチレングリコールジメチルエーテル10重量部からなる光カチオン重合系樹脂を使用した。光カチオン重合開始剤と着色剤の分光感度特性はそれぞれ図3および図8に示す特性を有する。モデリングは、実施例1で使用した3次元立体モデルの製造装置を使用し、CADで設計した図9に示す立体モデル91の製作を行った。図9中のブロック部92は光カチオン重合剤と着色剤との分光感度が重なる領域のA r レーザ (368 nm) で露光し、その他の部分は光カチオン重合開始剤のみの分光感度領域のA r レーザ (514 nm) で露光した。その結果、図10に示すようにA r レーザ (368 nm) で露光硬化した部分12は発泡し白色に着色し、他の部分11は赤い半透明の立体モデルが得られた。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、立体モデルの硬化時に、その一部または全部を任意に着色または変色可能である。そして、複雑な内部構造を有するものでも外部より明瞭に識別することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】光カチオン重合開始剤（A）と光ラジカル重合開始剤（B）とのそれぞれの分光感度例を示す図である。

【図2】光重合開始剤（AまたはB）と着色剤Cとのそれぞれの分光感度例を示す図である。

【図3】実施例1および2で使用した光カチオン重合開始剤の分光感度を示す図である。

【図4】実施例1で使用した光ラジカル重合開始剤の波長に対する分子吸光係数を示す図である。

【図5】実施例1で使用した装置の概略を示す図である。

【図6】実施例1のCADで設計した立体モデルを示す透視図である。

【図7】実施例1で得られた立体モデルを示す透視図である。

【図8】実施例2で使用した着色剤の分光感度を示す図である。

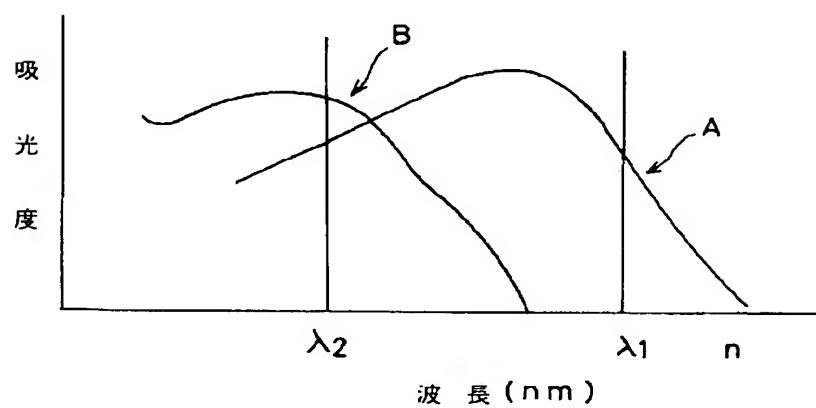
【図9】実施例2のCADで設計した立体モデルを示す透視図である。

【図10】実施例2で得られた立体モデルを示す透視図である。

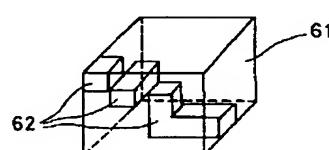
【符号の説明】

- A. ……光カチオン重合開始剤
- B. ……光ラジカル重合開始剤
- C. ……着色剤
- 5 1 ……CADデータ
- 5 2 ……コントローラ
- 5 3 ……A r レーザ (368 nm)
- 5 4 ……A r レーザ (514 nm)
- 5 5 ……ミラー
- 5 6 ……光硬化性樹脂
- 6 1 ……立体モデル
- 6 2 ……ブロック部
- 7 1 ……半透明部
- 7 2 ……着色部
- 9 1 ……立体モデル
- 9 2 ……ブロック部
- 1 1 ……赤の半透明部
- 1 2 ……着色部

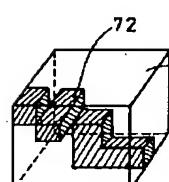
【図1】



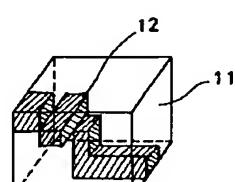
【図6】



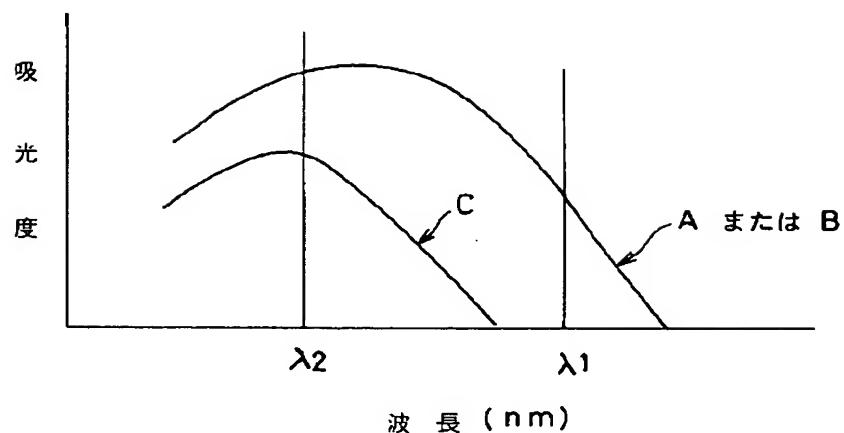
【図7】



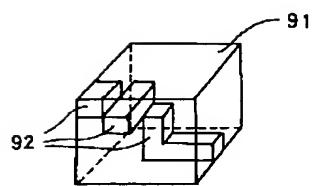
【図10】



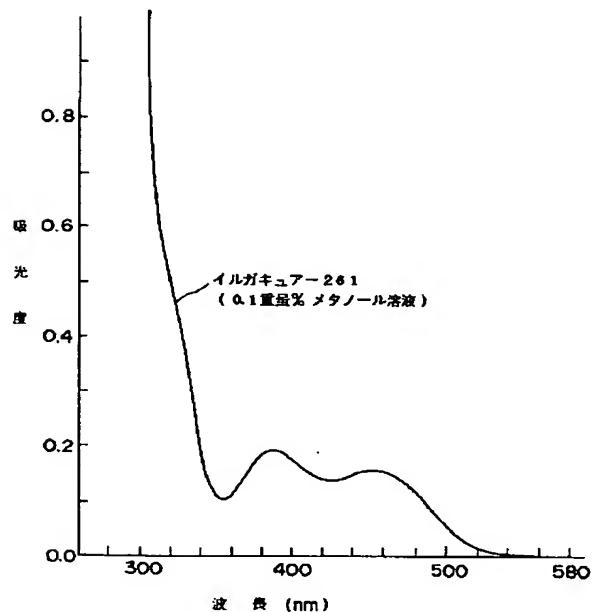
【図2】



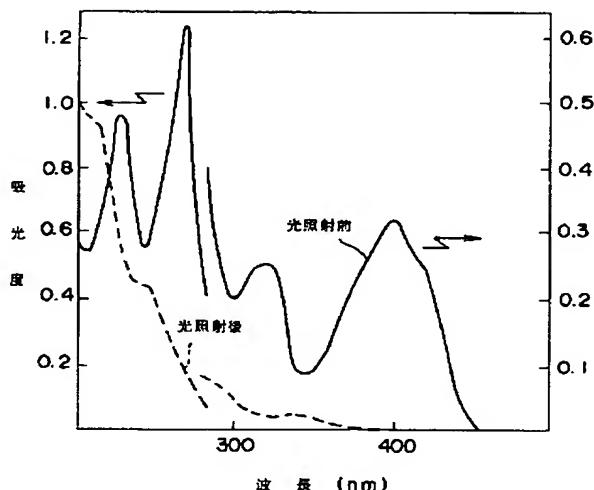
【図9】



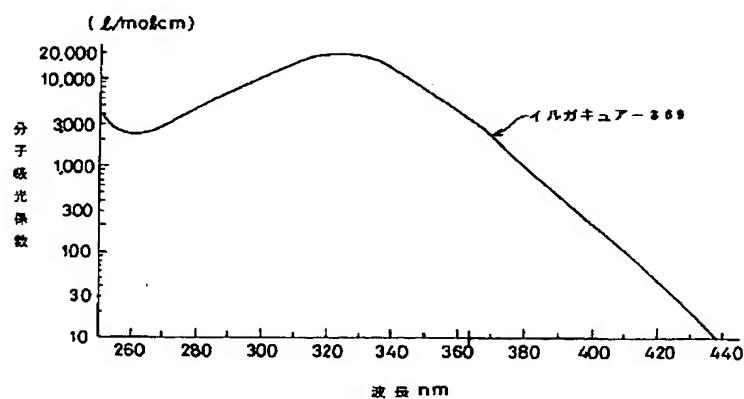
【図3】



【図8】



【図4】



【図5】

